

鉍化剤(LiF)を添加した低品位カオリンの焼成と相構造変化

小山田了三・角 和博*・平野 浩二*

(昭和54年10月31日受理)

Phase Structure Variation of the Sintered Low Grade Kaolin Containing LiF

Ryozo OYAMADA, Kazuhiro SUMI* and Kōji HIRANO*

Abstract

The variation of structure of the sintered low grade kaolin (2μ under, Amakusa body and Bingo-shōhara-kaolin) containing LiF (0.2 mole%) during mullitization was studied. The variation of phase structure of the constituent was the same as in the case of the reaction of pure kaolin.

The kaolin and meta-kaolin turned out to be of disilicate structure by observing IR and Raman, and the coordination number of Al was 6 by observing X-ray fluorescence.

Although the structure of Al-Si spinel had been understood to be metasilicate, it was confirmed to be of an imperfect metasilicate structure from the results of IR Raman and X-ray observation. The coordination numbers of Al in Al-Si spinel were 4 and 6.

The structure of mullite turned out to be metasilicate by observing IR and Raman, the coordination numbers of Al in mullite structure being 4 and 6.

In the silicate structure of mullite, it is understood, the octahedron of oxygens with Al-centered are chained linearly (along c axis).

1. 緒 言

実用粘土鉍物の焼成においては、Kaolinite, 絹雲母などの成分鉍物の Mullite 化反応が起こることは良く知られている。これに関する研究は多く見られるが、それらは主に純度の高い

Faculty of Education, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki, Japan

* 現東京学芸大学大学院

* Faculty of Education, Tokyo Gakugei University, 4-1-1, Nukuikitamachi, Koganeishi, Tokyo, Japan

Kaolinite や絹雲母の試料について、熱天秤¹⁾、示差熱分析²⁾、熱膨張収縮率³⁾、などの熱的試験や、X線⁴⁾、赤外線吸収スペクトル⁵⁾、蛍光X線⁶⁾、核磁気共鳴⁷⁾、電子線回折⁸⁾などの測定や、電子顕微鏡⁹⁾による表面観察などを行って、その反応過程、構造変化、配位数、距離の変化等について検討したものである。これに対し、実用的な低品位試料については熱的試験を中心とした報告が2, 3なされている¹¹⁾¹⁰⁾。

実用的な低品位試料はその主成分が SiO_2 であり、これが70%をこえることも珍しくない。そしてこれは反応式から Mullite 構造の構成に参加するものと焼成物の骨格をなすものとに分かれていくことが判る。この様に主成分である SiO_2 のとる Silicate 構造は焼成により様々に変化をし、Mullite 反応と密接に関っている。そこで陶土などの低品位 Kaolin が焼成の過程においてどの様に相構造変化をするかを、ミクロな構造変化に着目して調べることはこの反応過程を理解するために意義のあることと考えられる。そして現在までの所、この様な実用試料についての報告は余りみられない。

そこで本実験では、低品位 Kaolin (天草陶土および広島県備後庄原産カオリン、各 2μ under) に LiF 0.2mol % を添加したものの焼成試料についてX線、赤外、ラマン蛍光X線および DTA などの測定を行い、この温度上昇に伴う Silicate の相構造変化を考察することとした。

2. 実験方法

2.1 試料作製

使用原料は市販の Kaolin (天草陶土および広島県備後庄原産) を用い、水簸により 2μ under として試料とした。その化学成分および鉱物成分を第1表、第2表に示した。これに 0.2mol % の LiF を鉱化剤として添加し、これを $5\text{mm}\phi$ 、長さ 40mm の棒状試料とし、乾燥器中で24時間乾燥後、縦型電気炉内で 600° 、 700° 、 800° 、 850° 、 900° 、 1000° 、 1100° および 1200° の各温度で、空気中で 2 hrs 焼成し測定試料とした。

Table. 1. Chemical composition of Amakusa Body and Bingo-shōhara Kaolin

composition (wt%) specimen	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	Igloss
Amakusa Body	56.49	29.65	6.45	0.22	0.45	0.12	0.13	0.01	trace	6.27
Bingo-shōhara Kaolin	71.98	20.94	1.43	0.22	0.25	0.12	0.05	0.21	trace	4.34

Table. 2. Mineral composition of Amakusa Body and Bingo-Shōhara Kaolin

composition (wt%) specimen	Kaolinite	Sericite	Quartz	Pyrophyllite	Calcite	Ilmenite	Magnetite
Amakusa Body	20.13	56.27	21.52	—	0.20	0.02	0.70
Bingo-shōhara Kaolin	19.56	15.05	38.50	26.00	0.20	0.46	0.23

なお Mullite の標準試料としては市販 Mullite 磁器粉末（日本化学陶業製）を 3% 弗酸溶液で 0°C, 24 hrs 処理したものを用いた。

2.2 X 線 回 折

X線回折装置は理学電気製 Geiger-Flex 2034 型デフラクトメーターを用いた。測定には $\text{CuK}\alpha$ 線（印加電圧30KV, フィラメント電流 15mA, スリット系 $1^\circ-0.15-1^\circ$ ）を使用し, Kaolinite $2\theta = 12.35^\circ$, Sericite $2\theta = 35.5^\circ$, Mullite $2\theta = 35.2^\circ$ について観察した。

2.3 赤 外 線 分 析

測定装置は日立製 285 型分光光度計を用い, 400cm^{-1} から 4000cm^{-1} までの波数範囲で測定した。試料は KBr に 200 メッシュ粉碎した焼成試料を混入し, 加圧成形して用意した。

2.4 ラマン分光分析

ラマン分光器は Spex 社製 Ramalog 4 で, 光源はアルゴンイオンレーザー 5145\AA を用い, 測定は 50cm^{-1} から 1500cm^{-1} の波数範囲で行った。

2.5 螢光 X 線 測定

計器は理学電機製螢光 X 線測定装置を使用し, 試料は 200 メッシュ粉末に 30wt% の Methylcellulose を用いた。標準試料として金属 Al を用い, 試料中の Al の化学シフト $\Delta 2\theta$ を測定した。

3. 結 果

3.1 X線回折および DTA 測定

一般に Mullite 化反応において純粋な Kaolinite や Sericite を高温焼成すると, これらが Metakaolin, Spinel, Mullite と構造変化し 980°C で Spinel 相を経過することが知られているが低品位 Kaolin に鉍化剤を添加した場合にも, これと同じく Spinel 相を経過するかどうかは十分明らかにされていないので, まずこの点について検討を行った。

Spinel の生成は X 線回折によって $2\theta = 46^\circ$ および 67° 近傍のブロードなバンドにより確認することができる。 $700^\circ\sim 850^\circ\text{C}$ の焼成試料について測定を行い, このブロードなバンドを認めた。また DTA の測定でも 680°C 付近から 850°C にかけて発熱ピークがみられ, これは上記の Spinel と対応するものと考えられる。すなわち鉍化剤 (LiF ; $0.2\text{mol}\%$) を添加した場合にも, Mullite 化反応において Spinel 相を経過することが判った。

次に生成した Mullite 結晶の状態を調べるために, $850^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼成した試料について $2\theta = 26^\circ$ の回折線の測定を行った。この回折線は Mullite 結晶の (120) および (210) に関するものであり, Mullite の結晶度が高くなると 26° をはさんで明確に分離する。本実験の試料でもこれは認められたが, 26.3° に β -Spodumen の生成があるため正確な判断は難しい。しかし SEM 写真の結果とあわせ考えると, 小さな結晶が多量生成しているものと判断できる。

3.2 赤 外 線 バ ン ド

次に低品位 Kaolin の焼成時の Silicate 構造の温度変化を考察することを目的として赤外線吸収の測定を行った。純粋な Kaolinite や Halloysite の Mullite 化に関する赤外線吸収スペクトルのデータは, F. Freund⁵⁾ や K. J. D. Mackenzie²⁾ らによって報告されているが本実験で用いたような, 鉍化剤を添加した低品位 Kaolin 試料に関する赤外バンドの研究はま

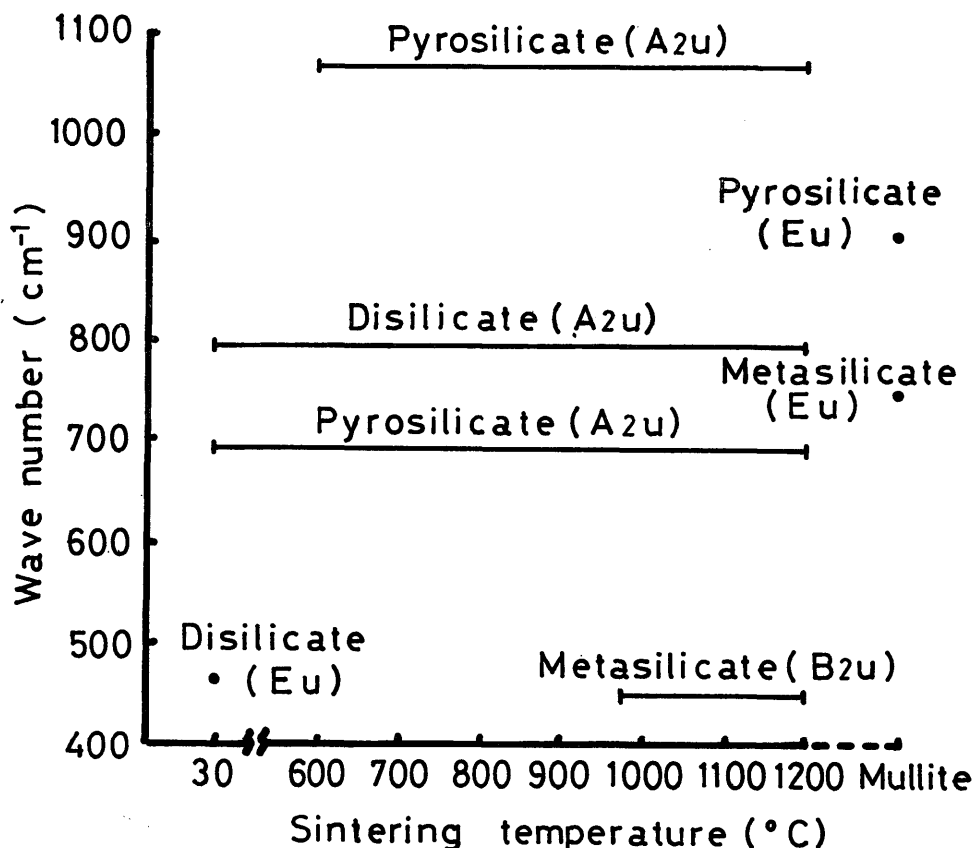


Fig. 1 Silicate structures observed by IR bands.

だ余りなされていない。

本実験に現われた赤外バンドを P. H. Gaskell¹³⁾ により報告されている赤外バンドの波数位置と対比したものを Fig. 1 に示した。これらの結果は先に報告した天草陶土の結果¹⁴⁾ とよく一致している。

Fig. 1 より明らかなように、本実験の結果と Gaskell の計算値との間に以下に示すようないくつかの対応が認められた。

まず常温で 463cm^{-1} のバンドが現われた。このバンドは Kaolinite 中の Disilicate 構造の E_u 振動に対応する。次に $30^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ に 797cm^{-1} の Disilicate 構造の A_{2u} 振動に対応するバンドが現われた。

また $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で 453cm^{-1} の Mullite のバンドが現われ、これは Metasilicate 構造の B_{2u} 変角振動に対応する。このバンドは以下の理由で純 Mullite のバンドと考えられる。純 Mullite のバンドを測定すると、この 453cm^{-1} のバンドは認められない。しかし 741cm^{-1} のバンドは現われており、これが Metasilicate の B_{2u} 伸縮振動に対応するものである。したがって 453cm^{-1} ($1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$) のバンドも Mullite 構造に関連するものと判断できる。

なおこの Metasilicate バンドが大きくなるに伴い、Disilicate のバンドが相対的に小さくなることが認められた。

以上のほか、 $600^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で現われる 693cm^{-1} と 1073cm^{-1} のバンドは Pyrosilicate の A_{2u} 振動に対応する。これらの振動の中で Pyrosilicate の振動は Mullite にも認められるが、

Mullite で現われる 896cm^{-1} の Pyrosilicate 構造はバンドの強度から きわめて少量であると 考えられるので、上述の観測されたバンド (693cm^{-1} , 1073cm^{-1}) の Pyrosilicate は Mullite 結晶以外のものと考えられる。

3.3 ラマンバンド

現在までラマンを用いた陶土についての報告は天草陶土に関する小山田の行ったもの¹⁴⁾があるが、その他の研究はまだ行われていない。

実験結果と Gaskell の計算値¹³⁾とを対比したものを Fig. 2 に示した。図中の実線はラマンバンドに対する Gaskell の計算値と対応したもので、破線は赤外バンドに対する計算値と対応したものである。この結果も先の報告¹⁴⁾と一致した。

$30^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に現われる 463cm^{-1} および $600^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に現われる 862cm^{-1} は Disilicate のバンドである。これらはそれぞれ E_g 振動および A_{1g} 振動に対応する。

$1000^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ では 1047cm^{-1} の Metasilicate の B_{2u} 振動のバンドが現われた。これは Mullite にも現われ、Mullite 構造の振動と考えられる。

また $900^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で現われる 783cm^{-1} のものは、Pyrosilicate の A_{1g} 振動に対応する。Mullite には 1047cm^{-1} 以外のバンドは現われないので、これらの Disilicate, Pyrosilicate のバンドは Mullite 結晶外のものと思われる。

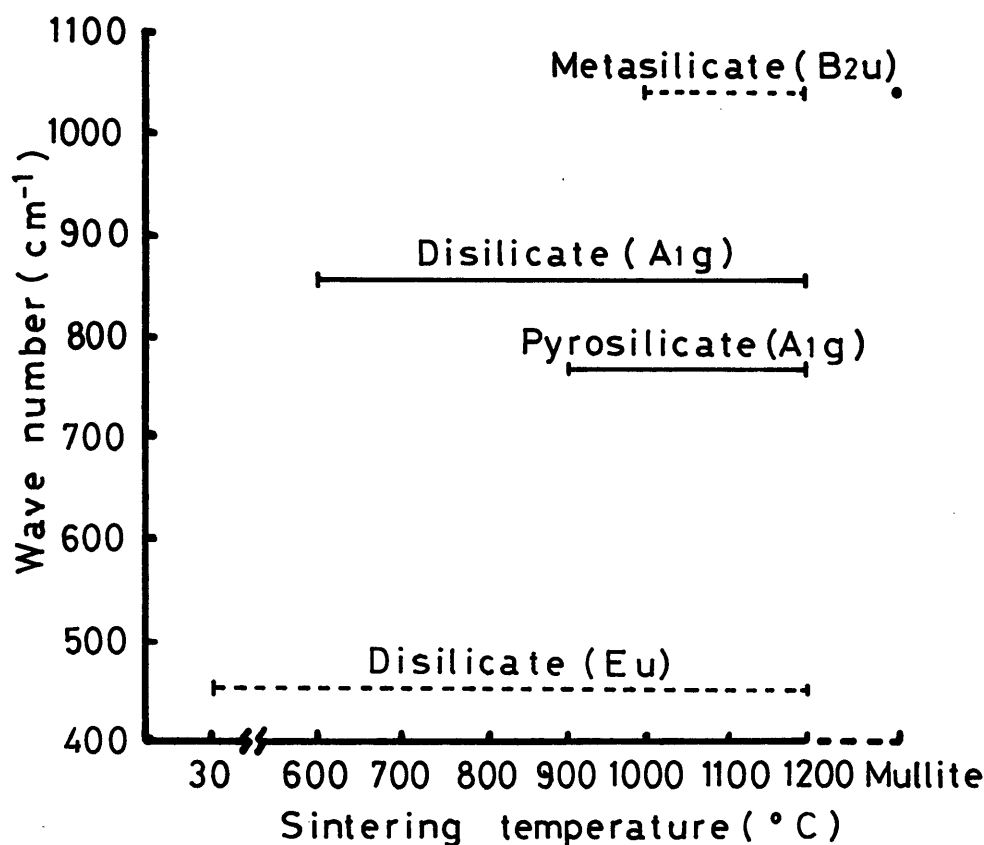


Fig. 2 Silicate structures observed by Raman bands.

「放射化分析」

上述した赤外およびラマンバンドが Mullite に関係するものであるかどうかを調べるため、Sericite の量を変化させた試料を作り、これから生成する焼成 Mullite 量を変化させて Metasilicate の B_{2u} に関する 453cm^{-1} の赤外バンドと 1047cm^{-1} のラマンバンドがそれぞれ

Mullite に関係するものかどうかの判定を行った。測定試料中の Sericite 量は、その中に含まれる Na および K の量によって決定できるので、測定試料の Na および K の量を放射化分析により判定した。使用した試料の Na および K の量はそれぞれ ① 0.27, 1.2 ② 0.09, 4.3 ③ 0.12, 8.7 (各 wt%) である。これらの焼成試料の赤外およびラマンバンドの強度に明らかな変化が認められた。したがってこれらのバンドは Mullite に関するものであるといえる。

3.4 蛍光 X 線測定

蛍光 X 線を用いて Al の配位数を求めた。蛍光 X 線の測定結果を Fig. 3 に示した。 $\Delta 2\theta$ の値は生試料では 0.11, Metakaolin では 0.052, Al-Si Spinel では 0.067, Mullite では 0.065 となった, これを Day らの考察¹⁶⁾に従うと生試料中の Al の配位数が 6 配位であり, Metakaolin では 4 配位, Al-Si Spinel および Mullite では 4 配位と 6 配位の両方の Al を含むと判断できる。

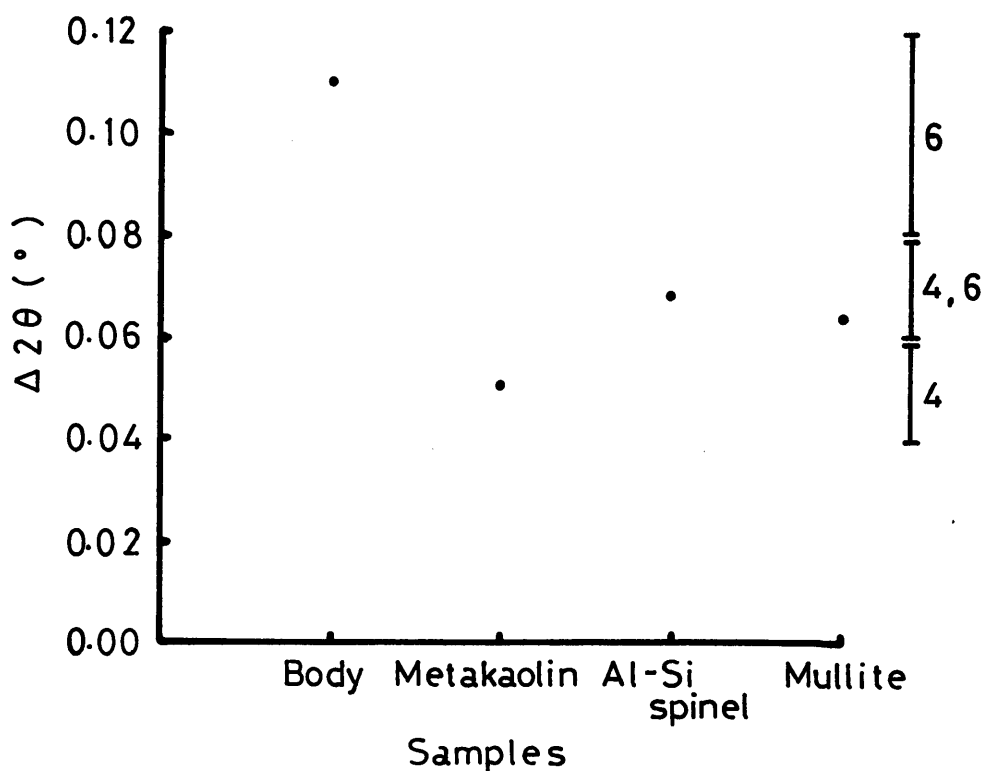


Fig. 3 Chemical shifts of AlK α peaks for samples.

4. 考 察

鉍化剤 (LiF) を添加した低品位 Kaolin を 2hrs 焼成し, その構造変化と Mullite の生成状態を X 線回折, 赤外線吸収, ラマン分光, 蛍光 X 線の結果から考察した。

まず鉍化剤を添加しない焼成した試料からの Mullite 生成は 1100°C から認められた。これに対し鉍化剤 (LiF) を添加した Kaolinite からの Mullite 生成は 1000°C から認められた。

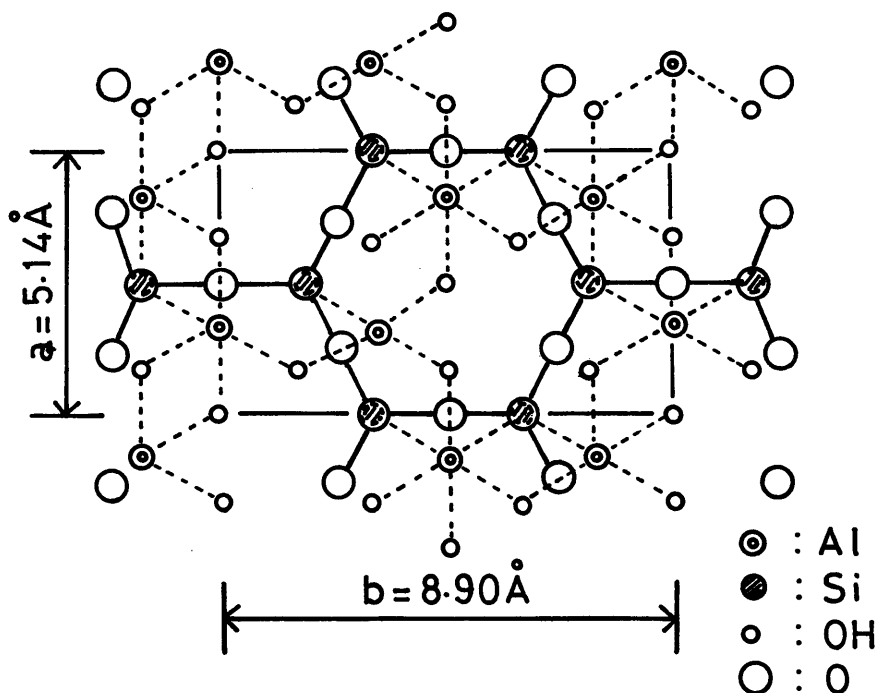


Fig. 4 Structure of Kaolinite

Kaolinite は, 赤外およびラマンバンドの結果から Disilicate であり, これは Fig. 4 に示すように SiO_4^{2-} が六角環状となった層状構造となっていることが判る。またこの Kaolinite は蛍光 X 線の結果から Al の配位数が 6 配位 (O が 2 個, OH が 4 個) であり, 八面体構造をとることが判る。さらに Metakaolin では Al の配位数が 4 となり, Kaolinite 中の水が失われて 4 配位 (O が 4 個) となることが判る。

次に Al-Si Spinel は $2\theta = 46^\circ$ および $2\theta = 67^\circ$ に現われるブロードな回折線から判定でき, 本実験では $700^\circ \sim 950^\circ\text{C}$ で生ずることが判る。Fig. 5 に示すように, この Al-Si Spinel 中間相の構造は Metasilicate 構造であることが知られているが, 本実験によれば X 線回折線像はブロードで, 赤外およびラマンスペクトルには現われない。したがってこの中間相はまだ Metasilicate の完全な構造を形成しているとは思われない。また蛍光 X 線の結果から Spinel では, Al の半分为 4 配位から 6 配位となり, Al は 4 配位と 6 配位を示すことが判る。

次にこの様な蛍光 X 線の結果から与えられる Al の配位数の変化の仕方は, 低温での安定相である Kaolinite から高温で安定相である Mullite への変化過程において, Kaolinite の層状

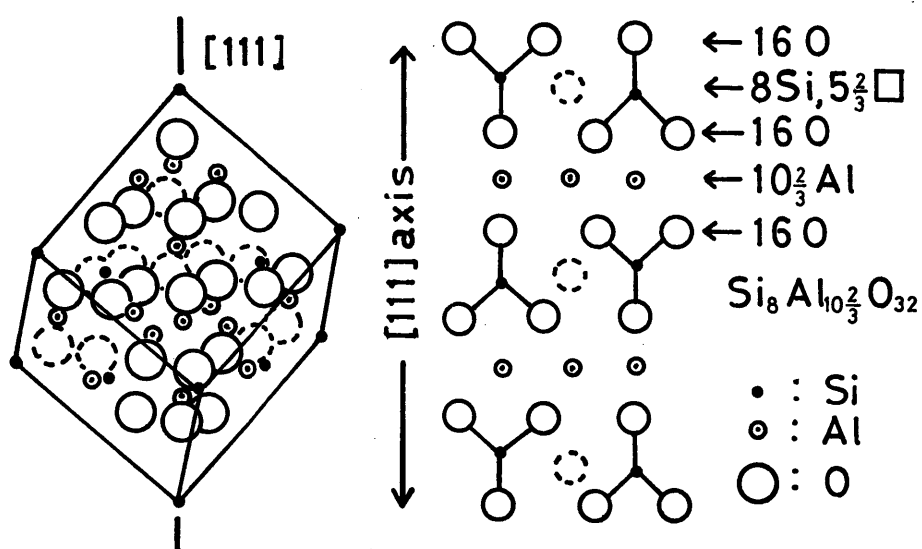


Fig. 5 Structure of Al-Si spinel

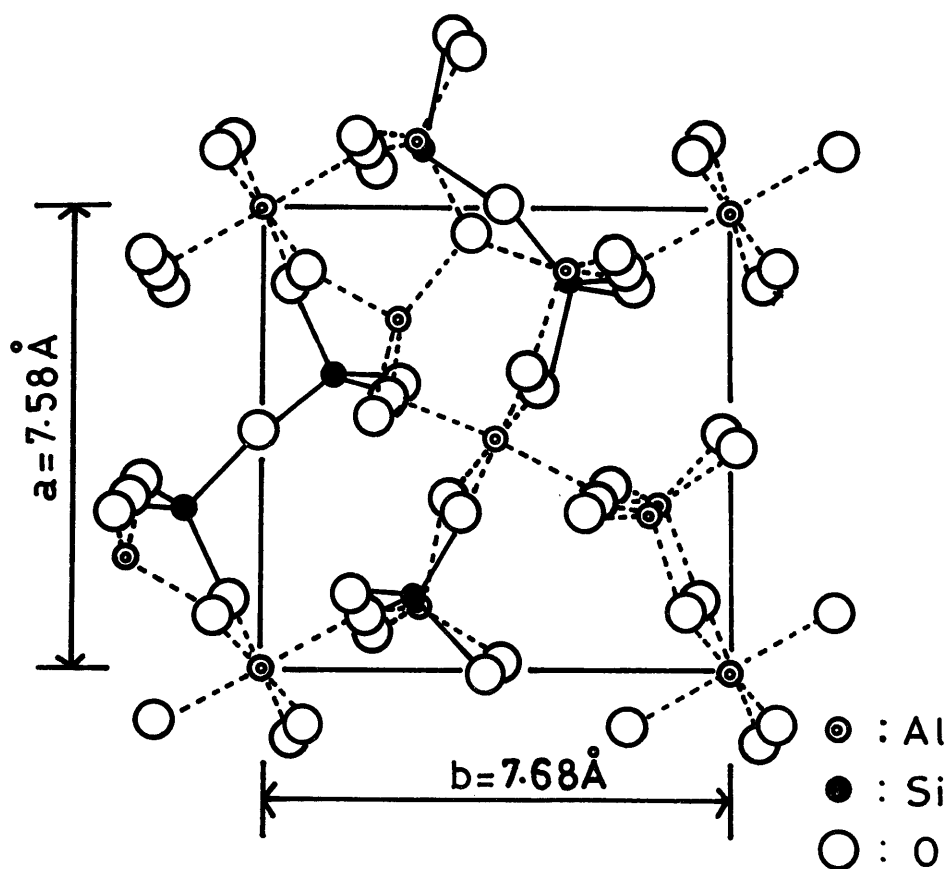


Fig. 6 Structure of Mullite

構造が Mullite の鎖状構造へ急激に転移することができず、その中間に酸素の層状構造を残した Spinel 相を経由するものと考えられる。

Mullite (Fig. 6) の生成は、1000°C 以上で認められるが、赤外およびラマンの結果から Mullite も Metasilicate 構造である。したがって Al が 6 配位 (4 配位も存在する) であるという蛍光 X 線の結果をあわせ考えると、この Mullite の Silicate 構造は Al を中心とする八面体が C 軸方向へ連なっていると判断できる。

また Al-Si Spinel から Mullite 化の過程は Spinel の鎖状構造の $[110]$ 方向に Al 八面体の稜共有鎖状構造が存在し、この構造が Mullite の C 軸方向に伸びる Al 八面体鎖状構造に受けつがれていることを示していると考えられる。

この生成 Mullite の結晶状態は SEM 写真の結果と X 線の 26° のピークに分離が認められることから考えて小さな Mullite 結晶が多量生成していることが判る。その結晶状態は、蛍光 X 線の結果から Al の 6 配位が認められるので、結晶の short range order は形成されていると考えられるが long range order はかなり不完全な構造であると思われる。

なお生試料から現われた Disilicate のバンドと Pyrosilicate の大部分のバンドは Mullite 結晶外の Silicate であると判断できる。

以上の結果、鉍化剤を添加した場合の Mullite 生成は、short range order の存在する小さな Mullite 結晶の数が多く生成していると考えられる。

5. 結 論

低品位 Kaolin (市販天草陶土および備後庄原産 Kaolin ; 2μ under) の Mullite 化反応に伴う相構造変化を考察した。

1) X 線測定の結果 LiF を添加した 低品位カオリンは Mullite 化反応において、Spinel 相を経過することが判った。Mullite の結晶は成長すれば $2\theta = 26^\circ$ のピークが (120), (210) を示す 2 重線に分れる。本実験でもこれは認められたが β -Spodumen のピークと重なるので、SEM 写真の結果とあわせ考えて小さな Mullite 結晶が多量生成しているものと考えた。

赤外線吸収の測定から $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で 453cm^{-1} の Mullite のバンドが現われた。またラマンバンドの測定から $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ では 1047cm^{-1} の Mullite のバンドが現われた。この両者は Metasilicate の B_{2g} 振動に対応する。

蛍光 X 線による Al のバンドの化学シフトの測定から、生試料中の Al の配位数は 6 配位、Metakaolin では 4 配位、Al-Si Spinel および Mullite では 4 配位と 6 配位の両方の Al を含むことが判った。

これに基づいて焼成に伴う相構造変化を考察した。すなわち Al-Si Spinel 中間相の構造は Metasilicate 構造であると考えられるが、X 線回折線がブロードであり、赤外およびラマンスペクトルには Metasilicate バンドがはっきりと現われないので、これは完全な Metasilicate の構造にはなっていないと考えられる。また Mullite も Metasilicate 構造であるが、これに Al が 6 配位または 4 配位であることをあわせ考えると、Mullite の Silicate 構造は、Al を中心とする八面体が C 軸方向に連なった形になっているものと判断できる。

おわりに本実験にご協力いただきました当研究室の西田秀門君に深く感謝致します。

文 献

- 1) 河嶋千尋; 窯業原料, 第2集 p. 147 (1949)
- 2) P. F. Kerr, J. L. Kulp and P.K. Hamilton; Am. Petroleum Inst., Project 49, Clay Mineral Standard (1949)
- 3) 河嶋千尋; 窯業原料, 第2集 p. 151 (1949)
- 4) H. P. Rooksby and J. H. Partridge; J. Soc. Glass Tech., **23**, 338 (1939)
- 5) F. Freund; Ber. Deut. Keram. Ges., **44** 392 (1967)
- 6) 山田久夫, 木村脩七; 窯業協会誌 **70**, 65 (1962)
- 7) M. C. Gastuche, F. Toussaint, J. J. Fripiat, R. Toulleaux and M. van Meershe; Clay Min. Bull., **5**, p. 227 (1963)
- 8) R. Roy, D. M. Roy and E. E. Francis; J. Am. Ceram., **38**, 198 (1955)
- 9) J. E. Comeforo, R. B. Fisher and W. F. Bradley; J. Am. Ceram., **30**, 25 (1956)
- 10) F. Vaughan; Trans. Brit. Ceram. Soc., **57**, 38 (1958)
- 11) 奥田 博, 羽賀 満, 加藤修三; 名工試報告, **6**, 508 (1957)
- 12) K. J. D. Mackenzie; J. Appl. Chem., **19**, 65 (1969)
- 13) P. H. Gaskell; Physics & Chemistry of Glasses, **8**, 69 (1969)
- 14) 小山田了三, Denki Kagaku **47**, 319 (1979)
- 15) 小山田了三, 平野浩二, 平井昭司; 武蔵工業大学原子炉等共同利用研究結果報告書 **3**, 12 (1978)
- 16) D. E. Day and G. E. Rindone; J. Am. Ceram. Soc., **45**, 579 (1962)